

Конспект лекций к лекционному курсу

Кинетика электродных процессов

Регистрационный номер рабочей программы: 004719

Теория Хориучи и Поляни

Составитель:

к.х.н., старший преподаватель

Иванов В.Д.

С.-Петербург

2018

Теория Хориучи и Поляни

Теоретические представления, о которых пойдет речь, развивались параллельно группой Хориучи и Поляни в Англии и группой Эйринга в США и получили название теории абсолютных скоростей реакции. Хотя обе группы активно сотрудничали между собой, теоретические взгляды и методы работы группы Эйринга и Хориучи и Поляни отличались некоторыми малосущественными частностями. На развитие электрохимии (особенно в СССР) наибольшее влияние оказали работы Хориучи и Поляни. В связи с этим данная теоретическая модель в приложении к электрохимическим процессам обычно связывается с их именами, хотя несомненен большой вклад группы Эйринга в развитие основ данной теории.

Теоретические основы модели Хориучи, Поляни и Эйринга.

В 1927 году вышла статья Хейтлера и Лондона [1], в которой методами квантовой механики было впервые рассмотрено связывание атомов в молекуле водорода. В работе указывалось, что подобный подход применим также для рассмотрения взаимодействий типа $H_2 + H$, $He + H$, $H_2 + H_2$. Существенным моментом являлось отсутствие нижележащих заполненных электронных уровней, поскольку модель Хейтлера и Лондона не могла учесть их взаимодействие с валентными электронами. Позднее Лондоном была рассмотрена обменная реакция между молекулой и атомом водорода [2]. Лондон полагал, что реакция является адиабатической, то есть не сопровождается переходом электронов с одного уровня на другой, и поэтому данную систему электронов в течение всего хода реакции можно описать при помощи одной и той же волновой функции. Это позволило рассчитать скорость реакции, причем удалось оценить квантовохимическими методами не только активационный барьер, но и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Таким образом, открывалась перспектива полностью теоретического расчета скоростей реакции.

Уравнение Аррениуса устанавливает зависимость константы скорости химической реакции k от температуры T :

$$k = A \exp \left(- \frac{E_A}{RT} \right)$$

Энергия активации E_A – некоторая минимальная величина энергии молекул, необходимая для протекания реакции. Предэкспоненциальный множитель A зависит от частоты столкновения реагирующих молекул. Классическая кинетическая теория газов дает для него следующее выражение:

$$\ln A = B + \frac{1}{2} \ln T$$

где B – постоянная величина для данной реакции, определяемая параметрами реагирующих молекул (их массой, газокинетическим диаметром и др.).

Теория абсолютных скоростей реакций позволяет определить предэкспоненциальный множитель реакции с помощью квантовохимической статистики; метод расчета описан в монографии Эйринга и сопр. [3]. Для обычных температур результат практически совпадает с предсказаниями классической теории, значительные различия проявляются лишь при очень низких температурах. Кроме того, в теории абсолютных скоростей реакций был введен трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность протекания реакции при благоприятных условиях, т.е.

если молекулы имеют энергию, равную или превышающую энергию активации. Этот коэффициент при расчетах обычно принимался равным единице.

Расчет энергии активации первоначально проводился по методу Лондона. При наличии в молекуле атомов тяжелее водорода он не корректен, так как в модели Хейтлера-Лондона не учитывается энергия взаимодействия валентных электронов с нижележащими электронными оболочками. Эйринг предложил делать поправку к энергии электронов, взятую из спектральных данных; такой полуэмпирический метод позволил получить достаточно надежные результаты.

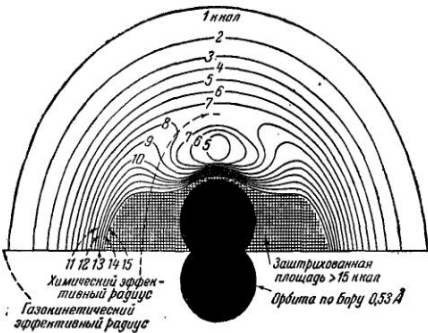


Рис. 13. Линии равной потенциальной энергии для системы, состоящей из атома водорода и жесткой молекулы водорода (Гиршфельдер, Эйринг и Топли).



Рис. 20. Система трех частиц, лежащих на прямой линии.

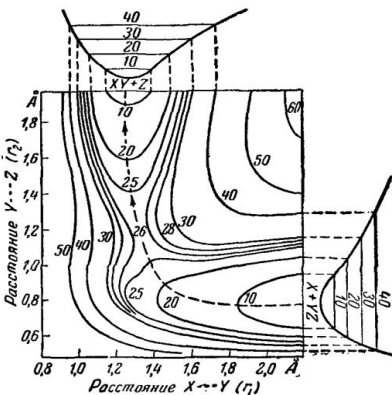


Рис. 15. Типичная поверхность потенциальной энергии для реакции между тремя атомами.

Расчет энергии в системе из молекулы и атома водорода иллюстрирует верхний рисунок, взятый из монографии [3]. По подобным энергетическим диаграммам можно находить наиболее вероятное направление атаки реагента.

В ходе реакции в системе, подобной случаю $H_2 + H$, происходит постепенное изменение положения частиц друг относительно друга. В простейшем случае можно рассмотреть это как изменение их координат вдоль линейной оси, что иллюстрирует следующий рисунок.

Изменение взаимного положения частиц влияет на общую энергию системы; нижний рисунок отражает это влияние для условной системы $X - Y - Z$. Так как изменения расстояний XY и YZ являются независимыми, получается трехмерная поверхность потенциальной энергии. В ходе реакции система должна пройти из состояния $X + YZ$ до конечного состояния $XY + Z$; на рисунке пунктирной линией показан путь, требующий минимальной энергии, который называют путем реакции. При изображении профиля пути реакции в одной плоскости получается кривая, подобная следующей:



Рис. 17. Кривая потенциальной энергии. Условный метод представления изменения потенциальной энергии в течении реакции.

Ось абсцисс последнего рисунка является осью так называемой «координаты реакции», которая отражает движение системы вдоль пути реакции. По такому рисунку легко определить энергию активации системы. Концы кривой изогнуты, чтобы изобразить колебания ядер, т.е. изменения потенциальной энергии с изменением межатомных расстояний в исходном (левом) и конечном (правом) состоянии. Можно в первом приближении говорить о том, что на рисунке изображены зависимости потенциальной энергии начального и конечного состояний от межатомного расстояния (так называемые адиабатические термы), а активированное состояние определяется точкой их пересечения. Упомянутые термы приведены за пределами поверхности потенциальной энергии на рис. 15 из монографии [3]. В действительности из-за взаимодействия энергетических уровней начальной и конечной систем энергия активации снижается на величину порядка kT , достаточно заметную для реакций при обычных условиях; рисунок 17 изображает реальную ситуацию.

При практическом применении теории абсолютных скоростей реакции в случае взаимодействия между более сложными частицами рассматривалось влияние на энергию системы линейного смещения атомов (или групп атомов) вдоль оси разрывающихся или образующихся связей. Общая схема вычислений является сходной.

Применение теории Хориучи и Поляни к электрохимии.

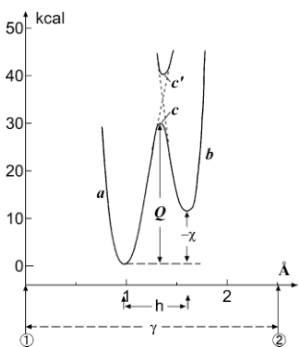


Fig. 1. Energy scheme of a proton transition between two centres 1 and 2.

Статья Хориучи и Поляни с рассмотрением их теоретических представлений [4], в том числе и в области электрохимии, была опубликована в советском журнале *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, основанном по инициативе академика Фрумкина и других известных ученых для ознакомления мировой научной общественности с достижениями советской науки. Эта статья на десятилетия стала основой теоретических построений советских электрохимиков, а также была широко известна за рубежом. В связи с большим значением этой статьи и малой доступностью журнала она была перепечатана в 2003 г. в переводе на английский язык (с немецкого) [5]. Подобное переиздание статьи происходит в исключительных случаях и показывает ее важность.

В статье Хориучи и Поляни наряду с другими химическими процессами рассмотрено электрохимическое восстановление иона водорода. Так как оно трактуется по аналогии с переносом протона, полезно сначала рассмотреть реакции протолитической диссоциации.

Реакция $AH + B = A^- + HB^+$ может быть рассмотрена как перенос протона от одного центра к другому. На рис. 1 из статьи приведены кривые (термы) потенциальной энергии для начального состояния (кривая *a*) и конечного состояния (кривая *b*), находящихся друг от друга на расстоянии *h*. Из-за расщепления кривых в результате взаимодействия энергия активации определяется кривой *c*. Кроме того, возникает так называемое вырожденное состояние; его описывает кривая *c'*. Контуры кривых определяются функциями Морзе, рассчитанными на основании частот колебаний связи O–H

в ИК-спектре. Ход реакции отождествлен авторами с растяжением связи О–Н в протондоноре (кислоте). Энергия активации, как следует из рисунка, определяется величиной Q , тогда как разность минимумов кривых a и b (с обратным знаком) равна теплоте реакции диссоциации χ .

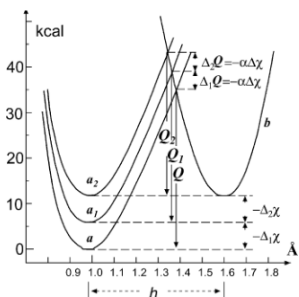


Fig. 3. Relationship between the heat of reaction and the heat of activation: $\Delta Q = -\alpha \Delta \chi$; $\alpha < 1$. Curves a_1 and a_2 have been obtained by shifting curve a vertically. The "degeneration curves" c and c' have been omitted. The distances given on the axis of abscissas are reckoned from centre 1 (Figs. 1 and 2).

Рис.3 показывает результат изменения теплоты реакции диссоциации кислоты, которое может произойти, например, в результате изменения строения органического протондонора. В силу наклонного положения ветвей кривых потенциальной энергии изменение энергии активации будет составлять некоторую долю от изменения теплоты реакции:

$$\Delta Q = -\alpha \Delta \chi \quad (1)$$

где α – коэффициент переноса. Этот вывод соответствует эмпирическим наблюдениям, сделанным ранее Бренстедом на основе изучения кинетики реакций, катализируемых кислотами и основаниями.

Электрохимическое восстановление ионов водорода и окисление адсорбированного атомарного водорода рассмотрены на примере поверхности никеля, находящейся в контакте с водой. Катодный процесс отождествляется с переносом протона от иона H_3O^+ в растворе до поверхности электрода, где он, получив электрон, превращается в адсорбированный на металле атом водорода. На рис 4 из статьи Хориучи и Поляни приведена схема строения двойного электрического слоя (ДЭС) вблизи поверхности никелевого электрода в условиях равновесия реакции разряда-ионизации водорода. Как атом, так и ион водорода имеют одинаковые потенциальные энергии в основном состоянии. Энергии активации для прямого и обратного процессов одинаковы, следовательно, равны и скорости этих процессов. Эта система была изучена теоретически в работе Эйринга и сотр. [6]. В указанной работе рассмотрено образование химической связи Ni–H в результате адсорбции водорода. Следует отметить, что в результате тесного сотрудничества с группой Эйринга Хориучи и

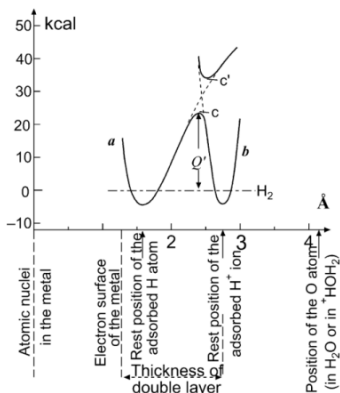


Fig. 4. Energy scheme of the ionisation (and de-ionisation) of hydrogen at a metal surface.

Поляни знали исходные расчетные данные еще до публикации статьи. Они не согласились с приводимой в статье Эйринга энергией связи Ni–H как 66 ккал/моль, указав, что значение 55 ккал/моль представляется более обоснованной. На основании этой величины, а также длины связи, рассчитанной в [6] как 1.56 Å, была рассчитана функция Морзе, описывающая адиабатический терм атома водорода. Терм иона водорода Хориучи и Поляни рассчитывали исходя из данных ИК-спектров. Строение ДЭС, в соответствии с приводимой на рисунке схемой, является плотным, то есть отвечает модели Гельмгольца. В качестве толщины двойного слоя взято расстояние 1.5 Å, согласно оценке, сделанной в работах А.Н. Фрумкина в начале 30-х годов прошлого века. Данная схема позволила определить энергию активации реакции Q' как 24 ккал.

Любопытно проверить, насколько исходные положения модели отвечают современным данным. Более поздние квантово-механические расчеты дают длину связи Ni–H как 1.48 Å [7], энергия связи Pt–H для платинового электрода (более часто используемого для моделирования) оценена как 55.6 ккал/моль [8]. Моделирование методом молекулярной динамики дает расстояние от атома водорода, адсорбированного на поверхности платины, до атома кислорода ближайших молекул воды порядка 3.3 Å [8]. Приняв длину связи O–H в ионе H_3O^+ за 0.97 Å [9], расстояние между равновесным положением адсорбированного атома водорода и ближайшим возможным равновесным положением иона водорода со стороны раствора можно оценить в 2.3 Å. Таким образом, все исходные данные, за исключением расстояния, которое преодолевает протон в ходе реакции, были оценены с достаточной точностью. Квантово-химические расчеты энергии активации для окисления атома водорода на платине при равновесном потенциале дают 0.46 эВ [10], что при пересчете отвечает 10.6 ккал/моль. Тем не менее, здесь при сравнении необходимо учитывать различие природы металла.

На рис. 5 обсуждаемой статьи приведена зависимость положения кривых потенциальной энергии данной системы от поляризации. Эта зависимость будет трактоваться следующим образом¹. Предполагается, что связь Ni–H не является полярной, и ее энергия не зависит от потенциала, тогда как энергия иона водорода в растворе изменяется на величину ε . Этому изменению потенциальной

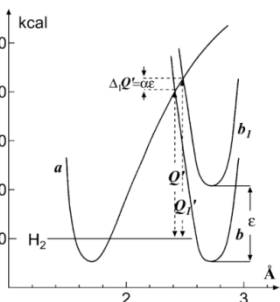


Fig. 5. Relationship between electrode potential and the heats of activation of the processes of ionisation and de-ionisation, $\Delta_1 Q' = \alpha \varepsilon$ and $\Delta_2 Q' = -(1 - \alpha) \varepsilon$ (the "degeneration curves" c and c' have been omitted; the distances given as abscissa values are reckoned from the layer holding the atomic nuclei of the metals).

где $\Delta_a Q$ и $\Delta_k Q$ – изменение энергии активации анодного и катодного процессов соответственно, α – в данном случае коэффициент переноса анодного процесса. Если уравнение (3), как и (1), достаточно понятно из графика, то уравнение (4) требует комментария. Оно показывает, что при смещении термина иона водорода энергия активации уменьшается на величину ε , но в то же время возрастает на величину $\alpha \varepsilon$ за счет наклона кривых. В результате сумма коэффициентов переноса катодного и анодного процессов получается равной единице. Таким образом, модель Хориучи и Поляни объясняет не только возможность применения принципа Бренстеда к электродной реакции, но и доказывает равенство единице суммы коэффициентов переноса противонаправленных процессов.

Полученные изменения энергии активации характеризуют протекание катодного и анодного процессов при сдвиге системы от равновесного состояния. Результирующий ток может быть получен при подстановке этих величин в уравнение Аррениуса, с учетом уравнения (2):

энергии ε отвечает некоторое перенапряжение η . Связь между этими величинами для одноэлектронного процесса определяется следующим уравнением:

$$\varepsilon = -F\eta \quad (2)$$

Знак минус показывает, что энергия протона растет при сдвиге потенциала в отрицательную сторону. Как следует из рисунка, изменения энергии активации будут составлять:

$$\Delta_a Q = \alpha \varepsilon \quad (3)$$

$$\Delta_k Q = -(\varepsilon - \alpha \varepsilon) = -(1 - \alpha) \varepsilon \quad (4)$$

¹ В тексте статьи пропущен ряд положений в ряду доказательств, скорее всего, считавшиеся очевидными. По-видимому, именно это обстоятельство привело к ошибке в уравнениях (17) и (18) статьи.

$$I = I_a - I_k = \text{const} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

где I_a – анодный ток (принят положительным), I_k – катодный ток. Символ const , использованный Хориучи и Поляни, по смыслу отвечает току обмена. При высоких катодных поляризациях уравнение (5) упрощается до уравнения Тафеля:

$$\ln |I| = -\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT} + \text{const} \quad (6)$$

Значение коэффициента α , как известно из опыта, для реакции катодного выделения водорода обычно близко к $1/2$, причем эта величина характерна и для многих других реакций. Равное половине значение коэффициента переноса требует одинакового наклона кривых потенциальной энергии в точке пересечения. Авторами статьи признается это обстоятельство, но никак не комментируется тот факт, что на рис. 5 термы атома и иона водорода, построенные на основании физически обоснованной модели, имеют сильно различающийся наклон.

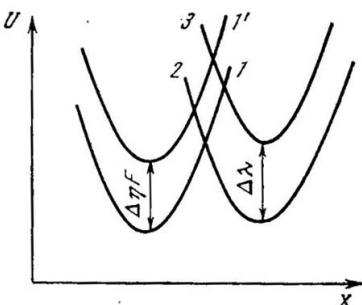


Рис. 1.2. Схема потенциальных кривых начального (1) и конечного (2, 3) состояний

Кривые 2 и 3 соответствуют разным теплотам адсорбции продукта (λ_f). 1' – кривая 1, сдвинутая по вертикали на $\Delta \eta F = -\Delta \lambda_f$

им отвечают одинаковые энергии активации и равные скорости электродных реакций. Иными словами, при постоянной плотности тока разность перенапряжений на двух металлах определяется разностью теплот адсорбций продукта. Следует обратить внимание, что на рис. 1.2 взаимное положение потенциальных кривых отличается от рис. 5 из работы Хориучи и Поляни.

Далее в статье [5] рассмотрено влияние природы металла на энергетику процесса. Авторами предполагается, что изменение материала электрода не оказывает влияния на специфическую адсорбцию ионов водорода, отвечающая им кривая потенциальной энергии остается неизменной; смещается только терм адсорбированного атома. Обсуждение этого случая приводит к выводам, аналогичным сделанным ранее на основе рис. 6, и здесь рассматриваться не будет. Тем не менее представляет интерес приводимый здесь рисунок из монографии Кришталлика [11] (рис. 1.2), поясняющий прием, предложенный Темкиным. Если сдвигать не какую-либо кривую по отдельности, а обе потенциальных кривых параллельно, то кривая иона водорода сместится на величину $\Delta \eta F$, а кривая атома водорода – на величину разности теплот адсорбции $\Delta \lambda$. В силу сохранения взаимного положения кривых им отвечают одинаковые энергии активации и равные скорости электродных реакций. Иными словами, при постоянной плотности тока разность перенапряжений на двух металлах определяется разностью теплот адсорбций продукта. Следует обратить внимание, что на рис. 1.2 взаимное положение потенциальных кривых отличается от рис. 5 из работы Хориучи и Поляни.

Рассмотрим зависимость кинетики катодного процесса от природы металла. Из рассмотренной модели следует, что изменение энергии активации катодного процесса будет составлять часть от изменения теплоты адсорбции атома водорода на металле, равную катодному коэффициенту переноса. Это положение неоднократно проверялось на практике. Далее будут рассмотрены данные, приведенные в работе Делакса [12].

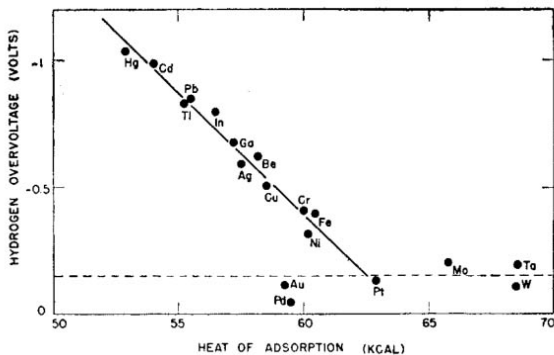


FIG. 2. Hydrogen overvoltage *versus* heat of adsorption of atomic hydrogen on the metal. Overvoltage data for 1 *N* hydrochloric acid and 10^{-3} amp cm^{-2} at 25°. No correlation is established for overvoltage values below dashed line.

Работы группы Эйринга в области электрохимии

В отличие от Хориучи и Поляни, непосредственный вклад в теорию электрохимии группы Эйринга оказался достаточно скромным.

Теоретический подход группы Эйринга к межфазному переносу заряда в ходе электрохимической реакции основывался на полуэмпирических представлениях, развитых в 20-е годы XX века Батлером, Фольмером и Эрдей-Грузом. Понятие коэффициента переноса, вслед за Фольмером и Эрдей-Грузом, вводилось чисто формально.

Процесс катодного выделения водорода был рассмотрен Эйрингом и сотр. в работе [13]. На основе имеющихся экспериментальных данных, в том числе и независимости перенапряжения выделения водорода от концентрации кислоты при проведении опытов в растворах чистых кислот, авторы полагали, что в катодном процессе участвуют молекулы воды, а не ионы водорода. На основе литературных данных по кинетике данного процесса, полученными на различных металлах, авторами был рассчитан предэкспоненциальный множитель в уравнении скорости катодного процесса, включающий и концентрацию реагирующих частиц. Относительно небольшие отклонения этого параметра от среднего значения по мнению Эйринга и сотр. подтверждали роль молекул воды как донора протонов. Эти расчеты не учитывали ряд факторов, в том числе шероховатость поверхности металлических электродов. Кроме того, очевидно, Эйрингу на тот момент не была известна теория Фрумкина, объяснившая независимость перенапряжения выделения водорода от концентрации кислоты ψ_1 -эффектом.

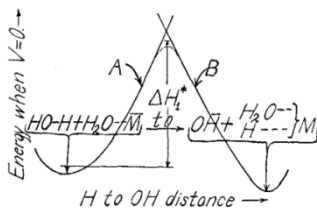


Fig. 2.

Как и Хориучи и Поляни, Эйринг и сотр. рассматривали катодный процесс как перенос протона (но только не от иона H_3O^+ , а от молекулы воды) на электрод, где он получает электрон и становится адсорбированным атомом водорода. Этот процесс иллюстрирует схема уровней потенциальной энергии на рис. 2 из статьи [13]. Характеристики данной

На рисунке из упомянутой статьи приведена зависимость перенапряжения выделения водорода при плотности тока 1 mA/cm^2 от энергии адсорбции водорода на данном металле. Зависимость в соответствии с теорией имеет наклон, равный $1/aF$.

системы, например, расстояние между минимумами потенциальной энергии протона в растворе и атома водорода на поверхности металла, авторами не обсуждаются.

Статья Эйринга и сотр. была критически рассмотрена Батлером [14]. Им показано, что пересчет исходных данных, использованных в [14], в предположении участия в реакции ионов водорода, а не молекул воды, дает гораздо лучшее постоянство предэкспоненты. Тем не менее, в щелочных растворах такой расчет дает отрицательные энthalпии активации, что противоречит физическому смыслу; в щелочных растворах происходит восстановление молекул воды, а не ионов водорода. Таким образом, кинетическая схема Эйринга и сотр. применима только к щелочным растворам. Фактически, после статьи Батлера мнение о том, что в кислых растворах восстанавливаются ионы водорода, а в щелочных – молекулы воды, стало общепринятым.

Достоинства и недостатки теории Хориучи и Поляни.

Главным и неоспоримым достоинством модели Хориучи и Поляни является то, что она впервые позволила объяснить использование коэффициентов переноса в уравнениях электрохимической кинетики на теоретической основе. При этом данная модель наглядно объясняла равенство единице суммы коэффициентов прямого и обратного процессов.

Некоторые особенности модели Хориучи и Поляни сложно однозначно отнести к достоинствам или недостаткам. Так, в этой модели ход реакции фактически трактуется как геометрическое растяжение химической связи вдоль некоторой координатной оси. Это сильно упрощает анализ системы, что является несомненным достоинством. Но в то же время такой подход не учитывает целый ряд сопутствующих обстоятельств, например, взаимодействие переносимой заряженной частицы (протона) с дипольными молекулами раствора, а также изменение энергий гидратации исходных и конечных частиц в результате реакции. Следует сказать, что на уровне развития науки того времени правильный учет этих факторов не был реален.

Главным недостатком теории Хориучи и Поляни является рассмотрение электродного процесса как перенос иона водорода; возможность переноса электрона не обсуждается. Фактически, такой подход восходит к работе Батлера [15], заложившей основы представлений о межфазном переносе заряда как о лимитирующей стадии электродного процесса; в этой работе именно перенос иона металла через границу электрод-раствор рассматривался как скоростьопределяющая стадия. Эти модельные представления позднее были использованы Фольмером и Эрдей-Грузом для реакции катодного выделения водорода [16]. Хотя в 1931 г. была опубликована работа Герни [17], в которой рассматривается туннельный перенос электрона через границу раздела электрод-раствор, Хориучи и Поляни прямо заявили в своей статье, что их модель является развитием модели Фольмера и Эрдей-Груза, дистанцировавшись от теории Герни.

К недостаткам модели несомненно относится и уже упомянутая выше несовместимость различного наклона кривых потенциальной энергии начального и конечного состояния (рис. 5) с наблюдающимся при катодном выделении водорода коэффициентом переноса, равным 0.5.

Биографическая информация

Майкл Поляни (Michael Polanyi), 1891–1976.



Исследования, приведшие к созданию теории абсолютных скоростей реакций, были начаты Поляни в конце 20-х годов XX века в Германии. Приехавший к нему на стажировку из США Г. Эйринг предложил полуэмпирический метод расчета поверхностей потенциальной энергии, который потом использовался обеими группами. После прихода к власти нацистов в 1935 г. Поляни эмигрировал в Англию. Вместе с ним уехали и другие иностранцы, в том числе Дзюро Хориути.

Поляни был другом А.Н. Фрумкина, между ними были тесные научные контакты. Советские ученые, в том числе М.И. Темкин, приезжали к Поляни на стажировку. Статьи сотрудников группы Поляни публиковались в советских журналах, статьи советских ученых – в английских. Тем не менее, Поляни негативно относился к советскому строю. После визита в СССР Поляни опубликовал ряд книг, в которых, в том числе и на основе анализа экономических данных развития СССР, критиковал советский строй и экономику. Поляни был первым человеком, показавшим на основе данных экономической статистики, что СССР не выполнил первый пятилетний план; в СССР это признали только во времена перестройки. Постепенно Поляни отходит от химии и начинает заниматься политэкономией и философией.

Генри Эйринг (Henry Eyring), 1901 – 1981.



Генри Эйринг родился в Мексике, в поселении, основанном американскими переселенцами-мормонами, которые предпочли уехать из США по религиозным мотивам. Во время Мексиканской революции семья Эйринга в 1912 г. была вынуждена переехать вместе с другими колонистами в Техас (по другим источникам, они были изгнаны из Мексики насильственно в числе 45000 проживавших там американцев).

Одним из первых начал применять методы и представления квантовой механики в химии. Именно Эйринг внес в химию понятие активированного комплекса.

Положения, развитые Эйрингом, легли в основу многих последующих теорий. Можно утверждать, что основываясь на трудах и выводах Генри Эйринга обладателями Нобелевской премии стали несколько ученых, хотя сам Эйринг не стал лауреатом Нобелевской премии. Высказывалось мнение, что Нобелевской премии Эйринг не получил из-за своей религии, оставаясь до конца жизни убежденным мормоном и активно участвуя в делах мормонской церкви. Однако Шведская Королевская академия наук все же вручила ему в 1977 году медаль Berzelius Medal.

Литература

1. W. Heitler, F. London. *Z. Physik* **1927**, 44, 455–472. <https://doi.org/10.1007/BF01397394>
2. a) F. London. Probleme der modernen Physik. Sommerfeld Fortschritt, Leipzig, **1928**, 104; b) F. London. *Z. Elektrochem.* **1929**, 35, 552.
3. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Гос. изд. ин. лит.: **1948**, 583 с.

4. J. Horiuti, M. Polanyi. *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **1935**, 2, 505–532.
5. J. Horiuti, M. Polanyi. *J. Molec. Catal. A*, **2003**, 199, 185-197. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00034-7)
6. A. Sherman, C.E. Sun, H. Eyring. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 49-55. <https://doi.org/10.1063/1.1749552>
7. C.F. Melius, J.W. Moskowitz, A.P. Mortola, M.B. Baillie, M.A. Ratner. *Surface Sci.* **1976**, 59, 279-292 [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90305-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90305-8)
8. J.J. Mateo, D.A. Tryk, C.R. Cabrera, Y. Ishikawa. *Molecular Simulation* **2008**, 34, 1065-1072. <https://doi.org/10.1080/08927020802178591>
9. J. Tang, T. Oka. *J. Molec. Spectrosc.* **1999**, 196, 120-130. <https://doi.org/10.1006/jmsp.1999.7844>.
10. E. Skúlason, V. Tripkovic, M.E. Björketun, S. Gudmundsdóttir, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, H. Jónsson, J.K. Nørskov. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 18182–18197. <https://doi.org/10.1021/jp1048887>
11. Л.И. Кришталик. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 224 с.
12. P. Rüetschi, P. Delahay. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 195-199. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1740527>
13. H. Eyring, S. Glasstone, K.J. Laidler. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1053-1065. <https://doi.org/10.1063/1.1750364>
14. J.A.V. Butler. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 279-280. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1750891>
15. J.A.V. Butler. *Trans. Faraday Soc.*, **1924**, 19, 729-733. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9241900729>
16. T. Erdey-Gruz, M. Volmer. *Z. phys. Chem. A* **1930**, 150, 203-213. <https://doi.org/10.1515/zpch-1930-15020>
17. R.W. Gurney. *Proc. Roy. Soc. London A* **1931**, 134, 137-154. <https://doi.org/10.1098/rspa.1931.0187>

Дополнительная информация

1. Садовский А.С., Кулькова Н.В. Майкл Полани и антиполаниана. Часть 1. http://temkin-76.ucoz.ru/ISTOCHNIK/1_antipolaniana.pdf
2. Садовский А.С., Кулькова Н.В. Майкл Полани и антиполаниана. Часть 2. http://temkin-76.ucoz.ru/ISTOCHNIK/2_antipolaniana.pdf
3. Z. Ning, J.C. Polanyi. *Z. phys. Chem.* **2013**, 227, 1501–1510. <https://doi.org/10.1524/zpch.2013.0413>